



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

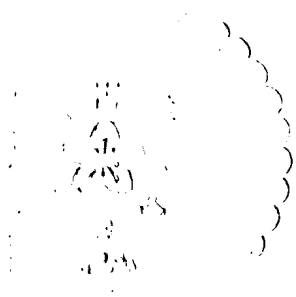
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    5 月 1 3 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 3 4 3 5 6  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 1 3 4 3 5 6 ]

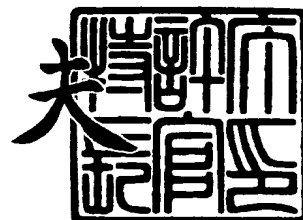
出      願      人                      富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):



2 0 0 4 年    1 月 1 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 0 3 3 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-05148

【提出日】 平成15年 5月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B05D 7/00  
B01D 1/24  
B82B 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 川村 浩一

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

**【選任した代理人】****【識別番号】** 100099025**【弁理士】****【氏名又は名称】** 福田 浩志**【電話番号】** 03-3357-5171**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 006839**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9800120**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 単粒子パターン積層薄膜及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性グラフトポリマー鎖がパターン状に存在する表面を有する支持体上の該親水性グラフトポリマー鎖の存在する領域に、微粒子を単粒子状態で付着させた単粒子層を有する単粒子パターン積層薄膜。

【請求項2】 微粒子含有液体を、親水性グラフトポリマー鎖がパターン状に存在する表面を有する支持体上に展開し、該微粒子含有液体の展開厚みを制御しつつ微粒子を2次元凝集させ、該親水性グラフトポリマー鎖が存在する領域に単粒子層を形成させることを特徴とする単粒子パターン積層薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、2次元的に凝集した微粒子が単粒子状に、所定のパターン領域のみに吸着してなる単粒子パターン積層薄膜及びその製造方法に関するものであり、詳しくは、エレクトロニクス、バイオマテリアル等の諸分野の新たな機能性材料の創製に有用な、新規な2次元粒子パターン薄膜、特に、2次元配列単粒子層を所定のパターン領域のみに有する薄膜の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

本発明において単粒子積層薄膜とは、支持体基材表面上に粒子が1層で且つ2次元的に細密充填配列された状態の単粒子層を有する薄膜を指し、以下、適宜、単粒子膜と称する。

単粒子膜の形成技術は、高機能触媒、高機能センサー、各種光学材料、各種電子材料などの分野において、高表面積化、高解像度化、並びに高密度化等の高機能化を図る上で重要な技術であり、その研究が盛んに行われている。特に、特定の領域のみに選択的に単粒子層を形成するパターン材料は、反射防止フィルムや光散乱フィルムなどの光学材料に有用である。

【0003】

支持体上に任意の薄い粒子層を作製する方法としては、微粒子の液状分散媒体を基板上に展開して液体薄膜を形成し、液状分散媒体の液厚を減少制御し、液厚を粒子径サイズと同等かそれより小さくし、表面張力を用いて微粒子を凝集させる微粒子の凝集形成方法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。この発明によって、微粒子の層を規則正しく凝集させて一様に並べることは可能になったが、所望の領域に微粒子をパターン状に配列させることは困難であった。

微粒子をパターン状に配列させる技術としてはTiO<sub>2</sub>のような酸化物基板の表面をパターン状に光照射して表面に親疎水性パターンを作成し、そのパターンに応じて微粒子を配列させる方法が記載されている。（例えば、特許文献2参照。）この方法により微粒子のパターンを作成することが可能となったが、規則正しいパターンを作成するための条件設定が容易でなく、また、粒子が付着したパターン以外の部分にも粒子が付着する傾向があり、選択性の高いパターン形成方法が求められていた。

微粒子をパターン状に並べるその他の手法としてはマイクロスタンプを用いたパターン状微粒子積層方法が知られており（例えば、非特許文献1参照。）、この方法によればサブミクロンサイズのポリマー粒子を秩序よく集積することができ、さらに、パターン以外の部分に粒子が付着しない選択性の高いパターン形成方法ではあるが、この方法は操作が難しく、秩序正しい粒子積層体を作成するのに溶媒蒸発速度のコントロールが必要であり、簡便に作成できるものではなかった。また、このため、大量生産や大面積におけるパターン形成には適さないという問題があった。

#### 【0004】

##### 【特許文献1】

特許第2828374号公報

##### 【特許文献2】

特開2002-273209公報

##### 【非特許文献1】

ホワイトサイド (G.M. Whitesides) ら著「アドバンスド マテリアル (Advanced Materials)」第8巻 (1996年) p 245

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

上記のような先行技術の欠点を考慮した本発明の目的は、表面に機能性微粒子が所望のパターン状に単層状態で形成された、選択性が高く、高品質な単粒子パターン積層薄膜を提供することにある。また、本発明の他の目的は、微粒子の凝集を制御することで、選択性が高く、高品質な単粒子パターン積層薄膜を、簡易な操作により、迅速に、且つ、大面積で形成することのできる新規な単粒子積層薄膜の製造方法を提供することにある。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、親水性グラフトポリマーを表面に有する基材の特性に着眼し研究を進めた結果、親水性グラフト表面がパターン状に形成された支持体を用いることで、上記問題を解決し得ることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明の単粒子パターン積層薄膜は、親水性グラフトポリマー鎖がパターン状に存在する表面を有する支持体上の該親水性グラフトポリマー鎖の存在する領域に、微粒子を単粒子状態で付着させた単粒子層を有することを特徴とする。

また、本発明の請求項2に係る単粒子パターン積層薄膜の製造方法は、微粒子含有液体を、親水性グラフトポリマー鎖がパターン状に存在する表面を有する支持体上に展開し、該微粒子含有液体の展開厚みを制御しつつ微粒子を2次元凝集させ、該親水性グラフトポリマー鎖が存在する領域に単粒子層を形成させることを特徴とする。

## 【0007】

本発明の作用は明確ではないが、親水性グラフトポリマー表面の優れた親水性、およびその保水的な効果が移流集積を用いた粒子集積に特に有効に作用したためと推定される。

即ち、本発明においては、支持体に、親水性グラフトポリマー鎖がパターン状に存在する表面を有することから、高い親水性を有する均一なパターン（表面親水性領域）が形成され、そこに機能性微粒子を含有する液体を展開した際に例え

ば、部分的に水分が失われた領域が存在することにより生じる微粒子凝集の偏りの発性が抑制され、微粒子の2次元凝集が均一に進行することで、パターン状に形成された当該親水性領域のみに、微粒子の配列にむらが生じることなく、規則正しく配列した単粒子薄膜が形成されるものと考えられる。また、本発明の方法によれば、この高親水性の表面の特性を活用することで、従来の移流集積法の実施に不可欠であった特別に制御された方法や装置を使用しなくても、微粒子含有液を塗布、乾燥することにより、所定のパターン領域に対しては容易に薄膜形成が可能となり、大面積への適用も可能となった。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の単粒子パターン積層薄膜は、親水性グラフトポリマー鎖がパターン状に存在する表面を有する支持体上の該親水性グラフトポリマー鎖の存在する領域に、微粒子を単粒子状態で付着させたパターン状の単粒子層を有することを特徴とする。このような単粒子パターン積層薄膜を形成するためには、親水性基を有するグラフトポリマー鎖がパターン状に存在する支持体表面に、微粒子層を形成させるための液体を展開し、移流集積現象を利用して該液体の展開厚みを制御しつつ、含有される微粒子を2次元凝集させ、前記パターン状の親水性グラフトポリマー鎖が存在する領域のみに凝集形成させればよい。ここで、移流集積現象を利用して支持体の全面に微粒子含有液体を展開すると、微粒子は親水性の領域、即ち、パターン状の親水性グラフトポリマー鎖が存在する領域のみに選択的に均一配列される。親水性グラフトポリマー鎖が存在しない領域では移流集積法に好適な均一な液膜は形成され難く、したがって、本発明の態様においても疎水性領域には微粒子の規則的配列は形成され難い。

#### 【0009】

まず、本発明の単粒子積層薄膜の製造方法の基礎的な技術である移流集積法について説明する。移流集積法は、微粒子の分散したサスペンション液（たとえば水系溶媒を用いた分散液）に、ガラスに代表される溶媒になじみやすい表面を有し、且つ、平坦な基板を浸漬し、粒子の濃度や引き上げ速度等を制御することに

より基板上に単粒子膜或多粒子膜を形成する方法である。このような移流集積は水の蒸発に伴う水の流れにより粒子が運ばれる現象を利用したものであり、この方法を適用して均一な単粒子層を形成するためには、少なくとも基板表面における均一な液膜の形成と、粒子がこの狭い空間で動き回れる滑りやすい基板という2つの要件が前提条件となっており、このことは、永山国昭著、「自己集積の自然と科学」丸善（1997年）に詳細に記載されている。さらに、基板表面に形成された液膜の上を粒子が移動しつつ、集積化するためには、表面張力由来の横毛細管力と液膜の蒸発に伴う液体の流れによる応力の2つの力が必要であり、これらがバランス良く作用しなければ、迅速に、均一な微粒子の配列を形成することは困難であり、従来はこの2つの応力をバランスをとるために特殊な装置を使用していたのは従来の技術の欄で述べたとおりである。

#### 【0010】

本発明の方法においては、高い親水性を有する親水性グラフトポリマー鎖がパターン状に存在する表面を有する支持体を用いたことにより、移流集積が起こるための必要な要件のうち、安定なぬれ膜（液膜）の形成が達成され、このことにより、液膜中において、液の流れによる微粒子集積力と横毛細管力が微粒子に与える応力を損なうことなく、微粒子が液膜中、或いは、液膜表面を束縛されずに自由に移動することが可能となったため、塗布法により特別の装置も必要とせず、容易に単粒子積層薄膜を得ることが可能となった。この特性は、グラフト親水膜中のグラフトポリマー鎖の高い運動性に起因するものと考えられる。即ち、親水性グラフトポリマー鎖は片末端が支持体と結合しているが、他の末端、即ち、親水性の官能基を有する末端はフリーの状態で存在するため、高い運動性と保水性を有している。このため、親水性グラフトポリマー鎖が存在する表面を用いてグラフト親水膜を形成することで、いままで困難であった均一な液膜の形成やその制御が容易になり、従来必要とされていた液膜制御のために精密な装置を使用しなくても単粒子層を形成できるものと考えられる。この特性は、パターン状に形成された親水性グラフトポリマー鎖の存在する領域のみに発現され、親水性グラフトポリマー鎖の非存在領域においては、移流集積法に好適な均一な液膜は形成され難く、したがって、疎水性領域には微粒子の規則的配列は形成され難い。



また、疎水性領域に所望されない微粒子のわずかな付着が認められる場合であっても、少量の流水で洗浄することなどにより容易に除去することができる。

#### 【0011】

次に、本発明を単粒子積層薄膜の構成を順次説明する。

＜親水性グラフトポリマー鎖がパターン状に存在する表面を有する支持体＞

本発明の支持体における前記表面とは、親水性グラフトポリマー鎖がパターン状に存在し、高い親水性を有するパターンが形成された表面のことを指し、以下、適宜、親水性パターン表面と称する。このような表面は、親水性グラフトポリマー鎖が直接支持体表面に結合しているものでもよく、また、支持体表面にグラフトポリマーが結合しやすい中間層を設けてその層に親水性ポリマーがグラフトされているものでもよい。

#### 【0012】

更に、本発明における親水性表面には、親水性グラフトポリマー鎖が幹高分子化合物に結合したポリマー、若しくは、親水性グラフトポリマー鎖が幹高分子化合物に結合しており、かつ、架橋しうる官能基が導入されたポリマーを用いて、塗布或いは塗布架橋により支持体表面上に配置されたものや、ポリマー末端に架橋性基を有する親水性ポリマーと架橋剤とを含む組成物を用いて、塗布或いは塗布架橋により支持体表面上に配置されたものも包含される。

#### 【0013】

本発明において親水性グラフトポリマー鎖がパターン状に存在する領域を形成する工程には、公知の方法を適用することができる。

親水性グラフトポリマー鎖をパターン状に作成する方法としては、例えば、1. 重合性モノマーを基板に接触させた状態で、基板に光照射などにより局所的にエネルギー付与を行なって基板にラジカルなどの活性点を生じさせ、この活性点を起点として重合性モノマーが順次重合して、活性点の生じた領域のみにグラフトポリマー鎖を形成する方法が挙げられ、この具体的な方法としては、中山、松田ら著、「ラングミュア (Langmuir)」第15巻(1999年)第5560ページ記載の方法が挙げられ、この方法を本発明に適用することができる。

また、他の方法としては、2. 基板にパターン状に開始剤を固定化しておき、

光、熱、触媒などによりパターン状に固定化した開始剤からラジカル重合を起こさせ、パターン状に形成された開始剤の存在する領域のみにグラフトポリマー鎖を形成する方法が挙げられる。この方法は、例えば、特開平11-263819号公報に記載の如き、スルホニルクロリドのようなラジカル重合開始剤をパターン状に表面に固定化し、固定化された開始剤から重合を行わせる方法などにより実施することができる。

さらに、3. 基板全面に公知の方法によりグラフトポリマー鎖を形成させ、その後、パターン状に光や熱を加えて、その領域にアブレーションを生じさせ、グラフトポリマー鎖を基板から除去する方法も用いることができる。この方法は、例えば、特開平11-119413号公報に記載されている。

また、4. 基板全面にエネルギー付与により親水性／疎水性が変化する官能基を有するグラフトポリマー鎖を形成させておき、パターン状に光や熱などのエネルギーを加加することにより、グラフトポリマーの有する官能基に極性変換を生じさせ、所定の領域を親水性グラフトポリマー鎖とする方法も適用することができる。この方法は、具体的には、例えば、米国特許6461792号明細書に記載の極性変換型グラフトポリマーを使用することにより実施できる。

#### 【0014】

本発明では、パターン状の親水性グラフトポリマー鎖の領域を形成するために、前記いずれの方法も採用することができるが、とくに簡便に作成できる点で2の方法、即ち、基材上に開始剤をパターン状に固定化する方法が好ましく、また、なかでも、粒子吸着性の選択性が高く、鮮明なパターンが得られるという観点から、開始剤上にグラフトポリマー鎖を形成する方法として、原子移動ラジカル重合をもちいた方法をとることが好ましい。

ここで、基板表面に開始剤を画像様（パターン状）に固定するプロセスは文献公知のいずれの方法を用いてもよい。たとえば、基板上に微細加工用のフォトリジスト材料を用いて、露光、現像した後、露出した基板表面領域を基板結合性基末端を有する開始剤で処理して固定化する方法や、特開2002-283530号公報に記載のように、表面に凸状パターンを有する版を使用し、これに基板結合性基末端を有する開始剤を付着させて基板表面に転写することで開始剤を固定化

する方法などをとることができる。また、基板表面の全面にわたり開始剤を固定化し、それをパターン露光して所定領域の開始剤の重合開始能を失活させる方法により、パターン状の重合開始剤層を作成することもできる。特に、操作の簡便性や大面積適用性の観点から、開始剤を失活させてパターンを形成する方法が好ましい。

#### 【0015】

本発明において、単粒子パターン積層薄膜を製造する好ましいプロセスとしては、(1) 基板表面全面にわたり開始剤を固定化する工程、(2) 固定化した開始剤をパターン露光し、露光部分の開始剤を失活させて、露光部／未露光部により失活された開始剤領域と失活されていない開始剤領域のパターンを作成する工程、(3) 未露光部分の開始剤から、極性基、特に親水性の官能基を有するモノマーを原子移動ラジカル重合法を用いてグラフト重合し、パターン状に親水性グラフトポリマー鎖を形成する工程、及び、(4) 得られたパターン状の親水性グラフトポリマー鎖形成領域に移流集積法をもちいて微粒子を単層状に付着させる工程を含むプロセスが挙げられる。

#### 【0016】

本発明に適用される親水性グラフトポリマー鎖の特徴は、ポリマーの片末端が支持体表面に直接、若しくは、支持体表面に形成された中間層に結合し、親水性を示すグラフト鎖部分が実質的に架橋されていない構造を有することにある。この構造により親水性を発現するポリマー部分の運動性が制限されたり、強固な架橋構造内に埋没されることがなく、高い運動性を保持できる。このため、高い親水性を発現し、この表面における液膜の形成性が良好で、粒子集積法に有利に作用するものと考えられる。

このような親水性グラフトポリマー鎖の分子量は、 $M_w$  500～500万の範囲であり、好ましい分子量は $M_w$  1000～100万の範囲であり、更に好ましくは $M_w$  2000～50万の範囲である。

#### 【0017】

以下、本発明の単粒子パターン積層薄膜を製造方法をについて、代表的な具体例を挙げて工程順に説明するが、本発明の内容はこれらの記載に限定されるもの

ではない。

(支持体)

本発明において極性基を有するグラフトポリマー鎖が存在する表面を形成するのに使用される支持体基材としては、寸度的に安定な板状物であり、最終的に欄粒子パターン積層薄膜の使用目的に適合する特性を有するものであれば、どのようなものでもよい。具体的には、ガラス板、シリコン板、アルミ板、ステンレス板、などの金属材料、無機材料からなる基板、及び、高分子樹脂板などの有機材料からなる基板、或いは、これらの複合体など、いずれも用いることができる。

無機基板としては、上記のほか、金、銀、亜鉛、銅等などの金属基板、ITO、酸化錫、アルミナ、酸化チタンなどの金属酸化物からなる基板や適当な支持体表面にこれらの金属酸化物層を設けた基板なども使用することができる。

また有機基板としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂などの高分子樹脂からなる基板や適当な支持体表面にこれらの高分子樹脂からなる表面層を設けた基板などを使用することができる。これらの高分子基板は、基板反応性基を有する開始剤との結合性を向上させるために、コロナ処理、プラズマ処理などで基板表面に水酸基、カルボキシル基などの官能基が導入されたものであっても良い。

#### 【0018】

表面に樹脂が被覆されている基材としては、表面に樹脂フィルムが貼着された積層板、プライマー処理された基材、ハードコート処理された基材などが代表例として挙げられる。表面層が樹脂層からなる複合材としては、裏面に接着剤層が設けられた樹脂シール材、ガラスと樹脂との積層体である合わせガラスなどが代表例として挙げられる。

平面性に優れた支持体であれば、どのようなものであっても、後述する粒子集積法に適用する支持体として好適であるといえる。

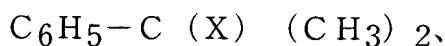
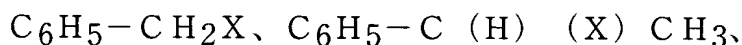
#### 【0019】

## (1) 基板表面全面にわたり開始剤を固定化する工程

ここで、基材表面に固定化される開始剤としては、露光により重合を開始する部分（以下、開始部位と称する）と基板と結合しうる部分（結合部位）とを同一分子内に持った化合物なら公知のいずれのものも使用することができる。例えば、以下のものを例として挙げることが出来る。

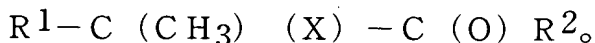
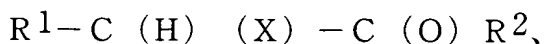
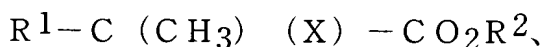
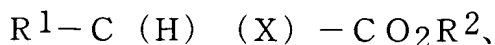
開始部位としては、一般に、有機ハロゲン化物（例えば、 $\alpha$  位にハロゲンを有するエステル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）又は、ハロゲン化スルホニル化合物等を部分構造として導入する。また、同様の開始剤としての機能を有するものであれば、ハロゲンの代わりになる基、例えば、ジアゾニウム基、アジド基、アゾ基、スルホニウム基、オキシニウム基などを有する化合物を用いても構わない。

開始部位として導入されうる化合物としては、具体的には以下に例示するような化合物が挙げられる。

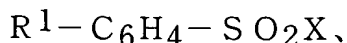


（ただし、前記式中、 $\text{C}_6\text{H}_5$ はフェニル基を、Xは塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表す）。

【0020】



（前記式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、同一若しくは異なって、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または、炭素数7～20のアラルキル基を表し、Xは塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表す）。



（前記式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及びXは前記したものと同義である）。

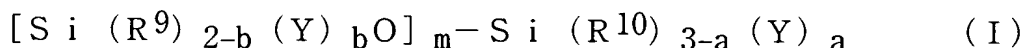
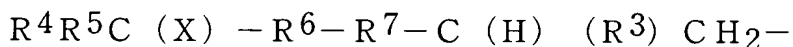
上記の開始剤の開始部位として特に好ましいものは、経時安定性の観点から、 $\alpha$ -ハロゲンエステル化合物である。

## 【0021】

また、開始剤中に存在する結合部位、即ち、基板結合基（基板と結合しうる官能基）としては、チオール基、ジスルフィド基、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。これらのうち特に好ましい基板結合基としてはチオール基、架橋性シリル基が挙げられる。

## 【0022】

開始部位と結合部位とをもった開始剤、即ち、開始能を有する部分構造に基板結合性基を導入した開始剤の具体的な例としては、例えば一般式（I）に示す構造を有するものが例示される。



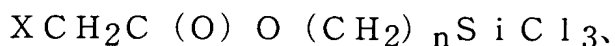
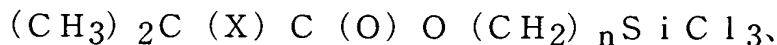
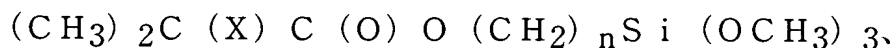
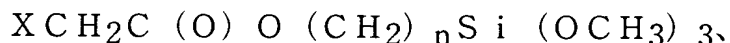
〔式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、は前記した $R^1$ 及び $R^2$ と同義であり、 $X$ は前記した $X$ と同義であり、 $R^9$ 、 $R^{10}$ は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または $(R')_3SiO-$ （ここで、 $R'$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の $R'$ は同一であってもよく、異なってもよい）で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^9$ または $R^{10}$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。

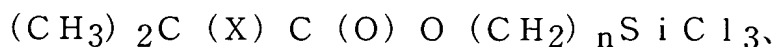
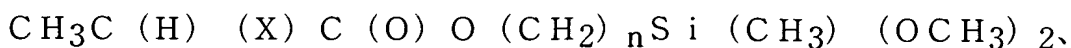
$Y$ は水酸基、ハロゲン基、または加水分解性基を示し、 $Y$ が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。

$a$ は0、1、2、または3を、また、 $b$ は0、1、または2を示す。 $m$ は0～19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。〕

## 【0023】

一般式（I）で表される化合物を、以下に例示する。





(前記式中、Xは塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表し、nは0～20の整数を表す)。

#### 【0024】

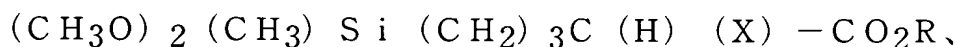
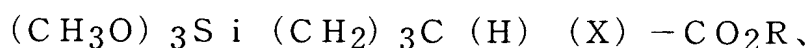
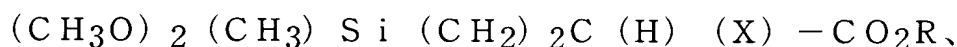
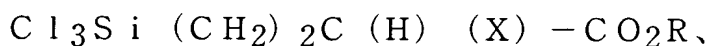
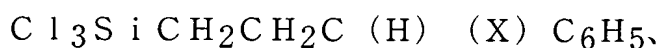
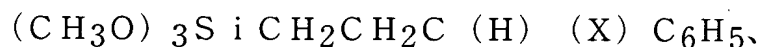
開始部位と結合部位とをもった開始剤の他の具体的な例としては、さらに、一般式 (II) で示される構造を有するものが挙げられる。



(式中、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、a、b、m、X、Yは前記したものと同義である。)

#### 【0025】

一般式 (II) で表される化合物を、以下に例示する。



(前記各式中、Xは塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表し、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、又は、アラルキル基を表す)。

#### 【0026】

(2) 固定化した開始剤をパターン露光し、露光部分の開始剤を失活させて、露光部／未露光部により失活された開始剤領域と失活されていない開始剤領域のパターンを作成する工程

本発明の方法において画像形成を行う場合のエネルギー付与方法には特に制限はなく、開始部分を分解させ、重合開始能を失活させ得るエネルギーを付与できる方法であれば、露光、加熱のいずれの方法も使用できるが、コスト、装置の簡易性の観点からは活性光線を照射する方法が好ましい。

画像様のエネルギー付与に活性光線の照射を適用する場合、デジタルデータに基づく走査露光、リスフィルムを用いたパターン露光のいずれも使用することができる。

画像形成に用いるエネルギー付与方法としては、画像様に加熱する方法、及び、露光等の輻射線照射により書き込みを行う方法が挙げられる。具体的な手段としては、例えば、赤外線レーザ、紫外線ランプ、可視光線などによる光照射、 $\gamma$ 線などの電子線照射、サーマルヘッドによる加熱などが適用可能である。輻射線照射に用いられる光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。またg線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。

#### 【0027】

(3) 未露光部分の開始剤から、極性基、特に親水性の官能基を有するモノマーを原子移動ラジカル重合法を用いてグラフト重合し、パターン状に親水性グラフトポリマー鎖を形成する工程

原子移動ラジカル重合法を用いたグラフトポリマーのパターン形成方法はすでに公知であり、これらの方法が本発明にも適用できる。

#### 【0028】

本発明で使用されるモノマーは親水性を有するモノマーが好ましい。グラフトポリマー鎖を形成するための親水性のモノマーとしては公知のいずれもモノマーも使用することができるが、特に好ましいものとして、下記の親水性モノマーを挙げることができる。

本発明において、特に有用な親水性モノマーの具体例としては、次のモノマーを挙げることができる。例えば、(メタ)アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン酸塩、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、スチレンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチレン(メタ)アクリレート、3-スルホプロピレン(メタ)アク



リレート若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート若しくはそれらの塩、2-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-トリメチルアンモニウムプロピル（メタ）アクリレート、3-トリメチルアンモニウムプロピル（メタ）アクリルアミド、N, N, N-トリメチル-N-（2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル）アンモニウムクロライド、2-トリメチルアンモニウムエチルアクリレートクロライドなどの4級アンモニウム基を有するモノマーなどを使用することができる。また、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、N-モノメチロール（メタ）アクリルアミド、N-ジメチロール（メタ）アクリルアミドなどのアミド系モノマー、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド、ポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどのエチレングリコール系モノマーなども有用である。

本発明に適用される一般的な親水性モノマーとしては、などが挙げられ、これを重合させることで親水性グラフトポリマー鎖を形成することができるが、親水性モノマーはこれらに限定されるものではない。

これらのうち特に好ましいのはカルボキシ基、スルホン酸基、ホスホン酸基、アンモニウム基などのイオン性基、或いは、イオンに解離しうる官能基を有するモノマーである。

#### 【0029】

次に、これらの親水性モノマーによりグラフトポリマー鎖を形成する好ましい方法である原子移動ラジカル重合法について説明する。

通常のラジカル重合は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため、重合体の分子量などの制御は難しいとされるが、「リビングラジカル重合法」を用いれば、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い（ $M_w/M_n$ が1.1～1.5程度）重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量が自由にコントロールできることが知られている。

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤とし、さらに遷移金属錯体を触媒として、ビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましいものである。

#### 【0030】

この原子移動ラジカル重合法としては、具体的には、例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報、WO98/01480号公報、WO98/40415号公報、あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁、特開平9-208616号公報、特開平8-41117号公報などに記載のものが挙げられる。

また、上記のような有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤として用いる通常の原子移動ラジカル重合以外に、過酸化物のような一般的なフリーラジカル重合の開始剤と銅 (II) のような通常の原子移動ラジカル重合触媒の高酸化状態の錯体を組み合わせた「リバース原子移動ラジカル重合」も本発明で言う原子移動ラジカル重合に含まれる。

#### 【0031】

(原子移動ラジカル重合触媒)

このような原子移動ラジカル重合には、触媒を用いることが必要であり、ここで用いられる触媒としては、遷移金属錯体が挙げられる。触媒に用い得る遷移金属錯体には、特に限定はなく、PCT/US96/17780に記載されているものが利用可能である。中でも好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。

## 【0032】

なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体 ( $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ) も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体 ( $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体 ( $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体 ( $\text{NiBr}_2(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2$ ) も、触媒として好適である。

## 【0033】

触媒として銅化合物を用いる場合、その配位子として、PCT/US96/17780に記載されている配位子の利用が可能である。特に限定はされないが、アミン系配位子が良く、好ましくは、2、2'-ビピリジル及びその誘導体、1、10-フェナントロリン及びその誘導体、トリアルキルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチル(2-アミノエチル)アミン等の脂肪族アミン等の配位子である。本発明においては、これらの内では、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチル(2-アミノエチル)アミン等の脂肪族ポリアミンが好ましい。

上記のような配位子を用いる量は、通常のアラジカル重合の条件では、遷移金属の配位座の数と、配位子の配位する基の数から決定され、ほぼ等しくなるように設定されている。例えば、通常、2、2'-ビピリジル及びその誘導体を  $\text{CuBr}$  に対して加える量はモル比で2倍であり、ペンタメチルジエチレントリアミンの場合はモル比で1倍である。

## 【0034】

本発明において配位子を添加して重合を開始する、及び／または、配位子を添加して触媒活性を制御する場合は、特に限定はされないが、金属原子が配位子に対して過剰になる方が好ましい。配位座と配位する基の比は好ましくは1.2倍以上であり、更に好ましくは1.4倍以上であり、特に好ましくは1.6倍以上

であり、特別に好ましくは2倍以上である。

### 【0035】

#### (反応溶媒)

本発明においてグラフト重合反応は無溶媒、即ち溶媒を用いることなくモノマー単独で行なってもよく、また、各種の溶媒中に行ってもよい。重合反応に用い得る溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒、および水、等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

### 【0036】

溶媒を用いるグラフト重合反応は、一般的には、溶媒中にモノマーを添加し、必要に応じて触媒を添加した後、該溶媒中に開始剤を固定化してなる基板を浸漬し、所定時間反応させることにより、行なわれる。

また、無溶媒でのグラフト重合反応は、一般的には、室温下若しくは100℃までの加熱状態で行なわれる。

このようにして、基材上に親水性グラフトポリマー鎖がパターン状に存在する親水性表面を設けることができる。親水性表面を形成する層の膜厚は目的により選択できるが、微粒子に容易に移流集積現象を生じさせうるという観点から、水膜形成性からみた膜厚は、一般的には0.001 $\mu$ m～10 $\mu$ mの範囲が好ましく、0.01 $\mu$ m～5 $\mu$ mの範囲が更に好ましく、0.1 $\mu$ m～2 $\mu$ mの範囲が最も好ましい。

### 【0037】

(4) 得られたパターン状の親水性グラフトポリマー鎖形成領域に移流集積法を

もちいて微粒子を単層状に付着させる工程

〔微粒子〕

次に、粒子層を形成する微粒子について述べる。本発明に適用し得る微粒子の種類には特別の限定はなく、単粒子積層薄膜の目的とする機能に応じて適宜選択することができる。また、微粒子のサイズも目的に応じて選択されるが、単粒子層の特性上、一般的にはナノメートル、ミクロンレベルの微粒子が対象とされる。

微粒子を構成する素材としては、有機ポリマー、天然もしくは合成のタンパク質、セラミックや金属等の無機材料及びそれらの複合物が挙げられ、特に、半導体粒子、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、等の無機微粒子や、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリアミド、ポリウレタン、ポリオレフィンなどの高分子微粒子等が好適なものとして挙げられる。また、薄膜の使用目的に応じて、合成蛋白質、天然蛋白質などの微粒子、液晶マイクロカプセル、熱相変化型粒子などを用いることもできる。

微粒子の粒径は、一般的には0.1 nmから20  $\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、1 nmから10  $\mu\text{m}$ の範囲であることがさらに好ましく、5 nmから5  $\mu\text{m}$ の範囲であることが特に好ましい。

【0038】

用いられる微粒子は、機能性表面の目的に応じて適宜選択すればよい。また、微粒子の粒径も目的に応じて選択することができる。本発明の好ましい態様においては、微粒子は移流集積現象により配列して単粒子層を形成するものであり、この現象が起こるには微粒子の移動の自由度が重要であることから、表面に存在するグラフトポリマーと粒子との相互作用はない方が好ましい。したがって、グラフトポリマーにおける親水性の官能基等との相互作用のない粒子が選択される。特にグラフトポリマーとイオンの相互作用する粒子は移流集積現象による微粒子の運動を妨げるため好ましくない。

微粒子の所望される特性を損なわない限りにおいて、任意の微粒子に表面処理を施してグラフトポリマーとの相互作用性を低下させて使用することも可能である。

## 【0039】

以下に、本発明の単粒子積層薄膜に用い得る微粒子の好ましい例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。これらの機能性の微粒子については、表面の単粒子層に付与しようとする機能性に応じて説明する。

## 1-1. 反射防止部材用微粒子

本発明に係る単粒子層を反射防止機能の目的で用いる場合には、微粒子として、樹脂微粒子、及び、金属酸化物微粒子から選択される少なくとも1種の微粒子を用いることが好ましい。このような微粒子を用いることで、画像表示体表面へ好適に用いられる、均一で優れた反射防止能を有し、画像コントラストを低下させることなく鮮明な画像を得ることができ、優れた耐久性を達成し得る反射防止材料に好適に用い得る粗面化部材を提供することができる。

## 【0040】

樹脂微粒子ではコアと呼ばれる微粒子の中心部分は有機ポリマーであり、金属酸化物微粒子としては、シリカ ( $\text{SiO}_2$ )、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、酸化錫 ( $\text{SnO}_2$ ) などが好適なものとして挙げられる。また、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、クレー、タルク等のいわゆる透明顔料、白色顔料と呼ばれる顔料微粒子なども以下に述べる好ましい形状を有するものであれば使用することができる。

樹脂微粒子としては耐久性の観点から硬度の高いものが好ましく、具体的には例えば、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などの樹脂からなる球状微粒子が挙げられ、なかでも、架橋樹脂微粒子が好ましい。

本発明の粗面化部材を特に反射防止材料として用いる場合には、反射を防止すべき波長 ( $\lambda$ ) に対して、 $\lambda/4$  となるように膜厚を制御することが効果の観点からは好ましい。

## 【0041】

## 1-2. 導電膜用微粒子

本発明に係る単粒子層を導電膜の目的で用いる場合には、微粒子として、導電性樹脂微粒子、導電性或いは半導体の金属微粒子、金属酸化物微粒子、及び、金

属化合物微粒子から選択される少なくとも1種の微粒子を用いることが好ましい。

導電性金属微粒子又は金属酸化物微粒子としては、比抵抗値が $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の導電性金属化合物粉末であれば幅広く用いることができ、具体的には、例えば、銀 (Ag)、金 (Au)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、アルミニウム (Al)、錫 (Sn)、鉛 (Pb)、亜鉛 (Zn)、鉄 (Fe)、白金 (Pt)、イリジウム (Ir)、オスmium (Os)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、ルテニウム (Ru)、タングステン (W)、モリブデン (Mo) などの単体とその合金の他、酸化錫 ( $\text{SnO}_2$ )、酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ )、ITO (Indium Tin Oxide)、酸化ルテニウム ( $\text{RuO}_2$ )、などを用いることができる。

また、半導体としての特性を有する金属酸化物、金属化合物微粒子を用いてもよく、例えば、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Cd}_2\text{SnO}_2$ 、 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ などの酸化物半導体微粒子、及びこれらに適合する不純物をドーパントさせた材料を用いた微粒子、さらには、 $\text{MgInO}$ 、 $\text{CaGaO}$ などのスピネル形化合物微粒子、 $\text{TiN}$ 、 $\text{ZrN}$ 、 $\text{HfN}$ などの導電性窒化物微粒子、 $\text{LaB}$ などの導電性ホウ化物微粒子などが挙げられる。これらは単独で又は2種以上の混合物として用いることができる。

#### 【0042】

##### 1-3. 光学材料用微粒子

本発明の単粒子積層薄膜を光学機器に用いられるカラーフィルター、シャープカットフィルター、非線形光学材料などに用いる場合に適用する微粒子としては、 $\text{CdS}$ 、 $\text{CdSe}$ 等の半導体又は金等の金属からなる微粒子が挙げられ、基材としてシリカガラス又はアルミナガラスを用いることで、カラーフィルターなどに好適に用いられるのみならず、3次の光非線形感受率が大きいことが確認されてから、光スイッチ、光メモリ用材料などの非線形光学材料として期待される。ここで用いられる微粒子としては、具体的には、金、白金、銀、パラジウム等の貴金属又はその合金等が挙げられ、安定性の観点から、金、白金等のアルカリによって急激に溶解することのない物質等が好適に挙げられる。

## 【0043】

また、非線形光学材料として好適な金属（化合物）の超微粒子としては、具体的には、例えば、金（Au）、銀（Ag）、銅（Cu）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、オスミウム（Os）、鉄（Fe）、ニッケル（Ni）、ルテニウム（Ru）などの単体と、これらを1種以上含有するその合金であって、10～1000オングストロームの平均粒子径を有する超微粒子が挙げられる。なお、この粒子径は1次粒子、2次粒子のいずれであってもよいが、可視光を散乱させないものが好ましい。なかでも、トルエン等の溶剤中に独立分散した粒径10nm以下の、Au、Pt、Pd、Rh、Agから選ばれた貴金属微粒子、あるいはTi、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Cd、Y、W、Sn、Ge、In、Gaから選ばれた金属微粒子が好適に挙げられる。

## 【0044】

## 1-4. 有機発光素子用微粒子

微粒子として、ホットキャリアーによる励起によって発光する有機色素分子うが凝集した微粒子を用い、電極を有する基材表面にこれらによる層を形成することで、本発明の単粒子積層薄膜により有機発光素子を形成することができる。ここで用いられる有機色素としては以下のようなものが挙げられるが、もちろんそれらに限定されるものではなく、固体光機能素子の使用目的等を考慮して適宜選択される。

## 【0045】

p-ビス[2-(5-フェニルオキサゾール)]ベンゼン（POPOP）等の青色発光のオキサゾール系色素；クマリン2、クマリン6、クマリン7、クマリン24、クマリン30、クマリン102、クマリン540等の緑色発光のクマリン系色素；ローダミン6G、ローダミンB、ローダミン101、ローダミン110、ローダミン590、ローダミン640等の赤色発光のローダミン系（赤色）色素；およびオキサジン1、オキサジン4、オキサジン9、オキサジン118等の近赤外領域の発光が得られ、特に光通信に適合した光機能素子に好適なオキサジン系色素などが挙げられる。

さらにフタロシアニン、ヨウ化シアニン化合物等のシアニン系色素等をも挙げ



られる。なお、これらの色素を選択する際に、アクリル樹脂等の高分子に溶けやすいものを選択することが薄膜形成の目的上好ましい。そのような色素としては、POPPOP、クマリン2、クマリン6、クマリン30、ローダミン6G、ローダミンB、ローダミン101等が挙げられる。

#### 【0046】

また、有機エレクトロ・ルミネッセンス (EL) 膜に使われる有機分子、例えば8-ヒドロキシキノリンアルミニウム (AlQ<sub>3</sub>)、1,4ビス(2,2ジフェニルビニル)ビフェニル、ポリパラフェニレンビニレン (PPV) 誘導体、ジスチリルアリレーン誘導体、スチリルビフェニル誘導体、フェナントロリン誘導体等、あるいは該有機分子に添加物を加えた媒体などにより形成された微粒子であってもよい。

#### 【0047】

##### 1-5. 紫外線吸収部材用微粒子

本発明に係る単粒子層を紫外線吸収部材として用いる場合には、微粒子として、例えば、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化コバルト、酸化クロム、酸化錫、酸化アンチモン等の金属酸化物微粒子を用いることが、紫外線A、B領域(光波長280~400nm)における高い遮蔽機能を有するため好ましい。本発明において、基材として高分子化合物を用い、これと複合化することにより所望の領域に紫外線遮蔽フィルム・シートとしての高い機能を付与することができ、優れた加工性を有する材料となるため、種々の応用が期待される。また、金属酸化物の紫外線遮蔽効果を利用して高分子素材の耐光性を改良することも期待される。

#### 【0048】

本発明の単粒子積層薄膜を製造するには、前記機能性を有する微粒子を支持体上に適用するのに用いる微粒子含有液体を調製し、支持体の親水性表面に展開し、液体の膜厚を制御しながら乾燥し、溶媒を除去すればよい。

##### 〔微粒子含有液体の調製〕

微粒子含有液体は適切な溶媒中に前記機能性微粒子を水系溶媒中に分散させて調製すればよい。このときの微粒子の含有量は0.1~50質量%の範囲である。

ことが好ましく、さらに好ましくは0.5～20質量%の範囲である。微粒子は多すぎても少なすぎても均一な集積を生じにくくなる。

#### 【0049】

分散媒としては、親水性表面との親和性の観点から水系溶媒が好ましく、具体的には、例えば、水、メタノール、エタノールなどのアルコール類、THF、ジオキサン、エチレングリコール、ジメチルエーテルなどのエーテル類などが挙げられる。

#### 【0050】

##### 〔塗布、乾燥〕

前記のように調製した微粒子含有液体を親水性表面に展開するには、これらの液体をスピンコート法、バーコート法など公知の塗布法により塗布すればよい。

また、永山国昭らが提案した特開平7-116502号、特開平9-92617号、特開平6-339625号の各公報に記載の、微粒子を配列させる目的で用いられた精密な水膜形成方法やそこに用いられている装置を親水性表面に液膜を形成する際に使用することもできる。

#### 【0051】

本発明の特定親水性表面を用いれば、特別の装置や方法を用いなくても、一般的な塗布、乾燥方法により大きな面積で規則正しく配列された単粒子層を形成することができることはいうまでもない。

本発明の方法において、「（液膜の）展開厚みを制御しつつ微粒子を2次元凝集させ」るためには、下記の如く、液体の塗布量と乾燥条件とを調製すればよい。

塗布量は展開時のウェット塗布量で $0.1\text{ g/cm}^2 \sim 100\text{ g/cm}^2$ の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは $0.5\text{ g/cm}^2 \sim 10\text{ g/cm}^2$ の範囲である。支持体表面が高い親水性を有するため、このように単に液体を塗布することにより、支持体表面に均一な膜厚の液膜が形成される。

形成された液膜を乾燥するに従い、溶媒の除去による液の移動が生じ、表面張力とともに液膜中あるいは液膜表面に存在する微粒子に応力が掛かり、微粒子は2次元凝集し、単粒子状態で支持体表面に配列される。

このとき、乾燥が急激であると微粒子が不均一に凝集したり、微粒子同士が有着を生じる虞があり、2次元凝集を生じにくくなるため、使用する溶媒にもよるが、一般に乾燥温度は180℃以下であることが好ましい。乾燥温度は好ましくは室温～80℃の範囲である。なかでも、室温程度で徐々に時間をかけて乾燥することが均一な単粒子配列を形成する観点から好ましい。

好ましい乾燥時間は10秒～10時間の範囲で有り、より好ましくは、1分から6時間の範囲である。水を分散媒として用いる場合には、3～6時間程度が好ましい。

### 【0052】

このようにして得られた本発明の単粒子パターン積層薄膜は、任意の微粒子が、均一に、1層で且つ二次元的に細密充填配列されたパターン状の単粒子層を有するため、薄膜表面の任意の領域に、微粒子の特性に応じた任意の機能を容易に付与することができ、その応用範囲は広い。

微粒子がパターン状に単粒子層を形成している状態は、例えば、透過型電子顕微鏡にて観察することにより容易に確認することができる。

### 【0053】

#### 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに制限されるものではない。

#### (実施例1)

〔親水性グラフトポリマーを表面に有する支持体基材の作成〕

(シリコン基板上への開始剤の固定)

重合開始基が結合したシランカップリング剤(5-トリクロロシリルフェニル)-2-ブロモ-2-メチルプロピオネートは下記文献記載の方法にて合成した(C. J. Hawker 著、「マクロモレキュールズ(Macromolecules)」1999年第32巻、P1424)。

基板として用いたシリコン板はピランハ液( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=3:1$ )に終夜浸漬し、イオン交換水で十分洗浄し、水中に保存した。アルゴン気流下、水中から取り出したシリコン基板を窒素で表面の水分がなくなるまで乾燥させたのち

、アルゴン気流下、シランカップリング剤の1%脱水トルエン溶液に終夜浸漬した。その後、シリコン基板を取り出し、トルエン、メタノールで洗浄した。

#### 【0054】

(開始剤パターンの形成)

上記の方法で合成した、開始剤末端シランカップリング剤を固定化させたシランカップリング修飾シリコン基板を、石英板に形成されたマスクパターンに密着させ、UV露光機(ウシオ電機社製、UV照射装置(UVL-4001-N):高圧水銀灯)を用いて20分間照射した。これによりUV露光部の開始剤が失活し、パターン状の開始剤領域が形成された。

#### 【0055】

(表面修飾シリコン基板からの親水性表面グラフトポリマーの合成)

イオン交換水は、Milli-Q Labo(商品名:MILLIPORE社製)を用い精製したものを使用した(18MΩ)。1リットルのセパラブルフラスコにイオン交換水55.2gをいれ、次に水酸化ナトリウム16g(0.40mol)を加え溶解させた。つぎにこの溶液に氷浴下、アクリル酸28.8g(0.40mol)を徐々に滴下し、pH7に調製した。この溶液にAr気流下、塩化銅(I)0.891g(9.0mmol)、2,2'-ビピリジル3.12g(20.0mmol)を加え、均一となるまで攪拌した。次に、上記の方法で作成したシリコン基板を溶液に浸し、一晚攪拌した。反応停止後、水で洗浄することで、アクリル酸が開始剤の存在領域のみにパターン状にグラフトされた、グラフトポリマー鎖をパターン状に有する基材Aを得た。

このパターンの高さをAFM(ナノピクス1000、セイコーインスツルメンツ(株))にて、複数箇所を測定して確認したところ、300nmの高さにて均一な厚みのパターンが形成されていることが判明した。

#### 【0056】

[パターン状のグラフトポリマー鎖を有する支持体への移流集積法による微粒子膜の形成]

上記で作成したパターン状の親水性表面を有する基板Aの上にカルボキシ末端ポリスチレン粒子水分散液(微粒子平均粒径1.0μm、濃度1.0質量%、ポ

リサイエンス社製) をワイヤバー # 8 を使用し塗布し、そのまま室温に放置し、5 時間乾燥した。乾燥の後、水洗を行い、表面にパターン状のポリスチレン粒子層を有する単粒子パターン積層薄膜部材 B を得た。

〔2 次元集積性の評価〕

得られた部材 B の表面を透過型電子顕微鏡 (J E O L J E M - 2 0 0 C X) にて、6 0 0 0 倍で観察したところ、微粒子がグラフトポリマー鎖が存在するパターン領域のみに、単層で規則正しく配列しているのが確認できた。

【0057】

(比較例 1)

〔グラフトポリマーを有する支持体への吸着による微粒子膜の形成〕

実施例 1 で作成したパターン状の親水性表面を有する基板 A をカルボキシ末端ポリスチレン粒子 1. 0 質量% 水分散液 (ポリサイエンス社製: 実施例 1 で用いたもの) の中に 1 時間浸漬し、取り出した後、水洗して、表面 S E M 観察を行った。表面には、グラフトポリマー鎖が存在する領域も含めて、ほとんど粒子の付着は認められなかった。このことから、同様の微粒子分散液を表面に塗布し、乾燥させるという実施例 1 における移流集積法を用いた微粒子のパターン状の付着は、グラフト膜のカルボキシル基と粒子のカルボキシル基との静電的な相互作用だけで起こっているのではないことが確認された。

【0058】

(実施例 2)

〔グラフトポリマーを有する支持体への移流集積法による微粒子膜の形成〕

実施例 1 で作成したパターン状の親水性表面を有する基板 A の上に、シリカ粒子分散液 (平均粒径 1. 0  $\mu$  m、濃度 1. 0 質量%、宇部日東化成社製) をワイヤバー # 8 を使用し塗布し、そのまま室温に放置し、5 時間乾燥した。乾燥の後、水洗を行い、表面にパターン状のシリカ粒子層を有する単粒子パターン積層薄膜部材 C を得た。

〔2 次元集積性の評価〕

得られた部材 C の表面を透過型電子顕微鏡 (J E O L J E M - 2 0 0 C X) にて、6 0 0 0 倍で観察したところ、微粒子がグラフトポリマー鎖が存在するパ

ターン領域のみに、単層で規則正しく配列しているのが確認できた。

【 0 0 5 9 】

【発明の効果】

本発明によれば、表面に機能性微粒子が所望のパターン状に単層状態で形成された、高品質な単粒子パターン積層薄膜を提供することができる。また、本発明の単粒子パターン積層薄膜の製造方法によれば、微粒子の凝集を制御することで、選択性が高く、高品質な単粒子パターン積層薄膜を、簡易な操作により、迅速に、且つ、大面積で形成することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 表面に機能性微粒子が所望のパターン領域のみに単層状態で形成された、高品質な単粒子パターン積層薄膜、及び、その製造方法を提供する。

【解決手段】 親水性グラフトポリマー鎖がパターン状に存在する表面を有する支持体上の該親水性グラフトポリマー鎖の存在する領域に、微粒子を単粒子状態で付着させた単粒子層を有することを特徴とする。このような単粒子パターン積層薄膜は、微粒子含有液体等を親水性グラフトポリマー鎖がパターン状に存在する表面を有する支持体上に展開し、該微粒子含有液体等の展開厚みを制御しつつ微粒子を2次元凝集させ、単粒子層を形成させることにより製造しうる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 3 4 3 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社